

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-350164  
(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl.

G02F 1/17  
G03G 9/083  
G09F 9/37

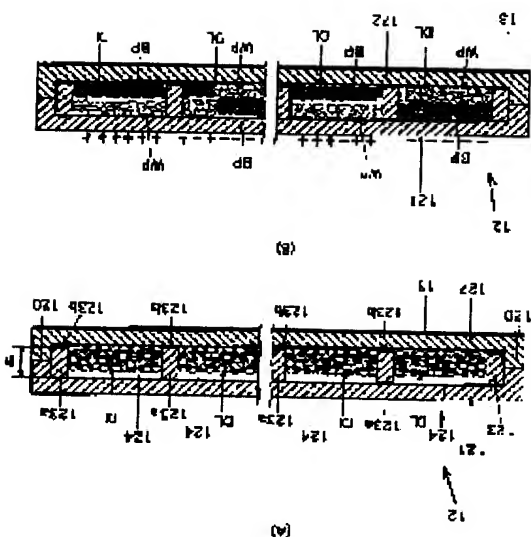
(21)Application number : 2000-173088  
(22)Date of filing : 09.06.2000

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD  
(72)Inventor : MIYAMOTO HIDETOSHI  
AMARIGOME KISHO  
MATSUURA MASAHIKO  
MIZUNO HIROSHI  
KURITA TAKAHARU

## (54) REVERSIBLE IMAGE DISPLAY MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reversible image display medium rewritable and capable of forming an image with a and excellent in contrast low energy. SOLUTION: The reversible image display medium 12 has two sheets 121 and 122 which are opposed to each other via a prescribed gap and at least one of which has light transmissivity, a developer housing cells 124 formed between the sheets and a dry process developer DL included in each cell. And, the dry process developer DL contains at least two kinds of dry developing particles WP and BP having triboelectric property, varying in electrostatic charge polarities from each other and varying in optical reflection density from each other. At least one of the two kinds of developing particles is a magnetic particles formed by incorporating a magnetic body material into a binder resin and having 20-50 emu/g saturation magnetization and at least one of the two kinds of developing particles has  $1.0 \times 10^{10}$ - $1.0 \times 10^{14}$  O.cm volume resistivity p.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)	(12)	公開特許公報 (A)	(11) 特許出願公開番号 特開2001-350164 (P2001-350164A)	(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001.12.21)
(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-71-1* (参考)	2 H 0 0 5 5 C 0 9 4 Z 1 0 1
G 0 2 F 1/17	G 0 3 G 9/083	G 0 2 F 1/17		
G 0 9 F 9/37	G 0 9 F 9/37	G 0 3 G 9/08		

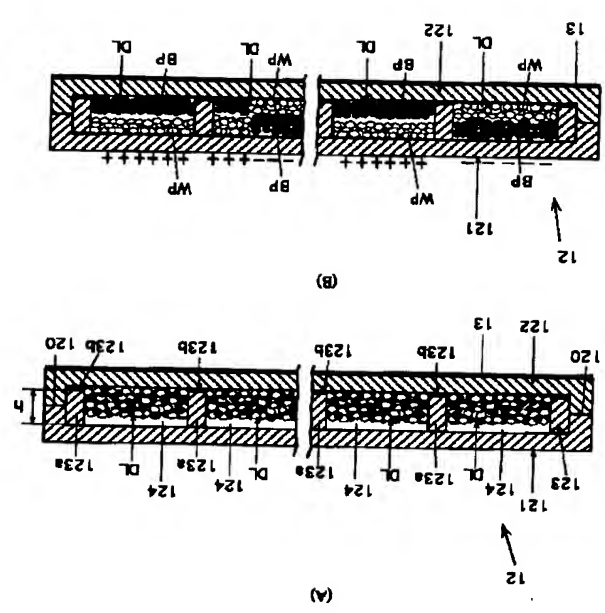
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-173088 (P2000-173088)	(22) 出願日	平成12年6月9日 (2000.6.9)
(54) 発明の名称	可逆性画像表示媒体		
(71) 出願人	000006079	ミノルタ株式会社	大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
(72) 発明者	宮本 英穂	大阪国際ビル	大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
(72) 発明者	余米 希晶	大阪国際ビル	大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
(74) 代理人	100074125	大阪国際ビル	ミノルタ株式会社内
弁理士	谷川 昌夫		
最終頁に続く			

【要約】 (修正有)

【課題】 書き換え可能、低エネルギーでコントラストに優れた画像を形成できる可逆性画像表示媒体を提供する。

【解決手段】 所定のギャップをおいて対向する、少なくとも一方が光透過性を有する2枚のシート121、122と、該シート121の間に形成された現像剤収容セル124と、各セルに内包された乾式現像剤DLとを有しており、現像剤DLは、互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤WP、BPを含んでおり、該2種類の現像剤粒子のうち少なくとも一方は、バインダ樹脂に磁性体材料を含有させ、飽和磁化を20emu/8〜50emu/8とした磁性粒子であり、さらに、少なくとも一方は体積固有抵抗値ρが1.0×10<sup>10</sup>Ω・cm〜1.0×10<sup>14</sup>Ω・cmである可逆性画像表示媒体12。





【0014】本発明に係る可逆性画像表示媒体によると、一旦画像表示したあとも異なる静電場を付与したり、交番電場を付与したり、磁気粒子が含まれていたり、振動磁界を付与するなどして画像を消去するには振動磁界を付与する。磁気粒子が含まれているし、異なる静電場を付与することによって一旦形成した画像を書き換えることもできる。

【0015】従って一旦画像表示された画像表示媒体を廃棄する必要はない。また、現像剤は前記セルに内包されておらず、消費されないし、外部からの現像剤の供給を要しない。これらにより従来における画像表示にまつわる紙等の画像表示媒体、現像剤等の消耗品の使用を大幅に低減することができる。

【0016】また、従来の電子写真方式の画像形成のようにならずに紙等のシートに熱で溶かし定着するようにならずに必要であり、従来のこの種の画像形成で必要とされる作業エネルギーの大半を節約できる。

【0017】かくして今日の環境負荷低減に応えることができる。

【0018】また、本発明に係る可逆性画像表示媒体も、前記セルに内包される現像剤は、光学的反射濃度の異なる（別の言い方をすれば、「コントラストの異なる」）あるいは「色の異なる」少なくとも2種類の現像剤を含んでおり、しかもその現像剤は乾式の現像剤であって一方の種類の現像剤による他方の種類の現像剤の隠蔽度が良好であるから、コントラスト良好に画像表示できる。

【0019】前記セルに内包される現像剤は互いに帯電極性の異なる少なくとも2種類の相互摩擦帯電可能な帯電性乾式現像剤を含んでおり、画像表示にあたっては摩擦帯電により互いに逆極性に帯電した現像剤がクーロン力をうけて移動するため、この点でもコントラスト良好に画像表示でき、また前回表示の残像も発生し難い。

【0020】従来知られている書き換え可能な電気泳動型ディスプレイやツイストボール型ディスプレイと比べてもコントラストをより高くできる。

【0021】乾式現像剤は、例えば電気泳動型画像表示に用いる表示液における導電性トナーと比べると、液体を介在させないため沈降、凝集が発生し難く、この点でも画像表示のコントラストの低下が起こり難く、また長期にわたり安定した画像表示を行える。現像剤の沈降、凝集が発生し難いから、前回表示の残像も発生し難い。さらに乾式現像剤は液中の現像剤と比べると、帯電性能の経時変化が少なくこの点でも長期にわたり安定した画像表示を行える。

【0022】また、従来のCRTディスプレイ等による画像表示と比べると、高解像度で眼にやさしく画像表示できる。

【0023】また本発明に係る可逆性画像表示媒体によるとき、各セルに内包された少なくとも2種類の現像剤

像剤と、を有しており、前記乾式現像剤は、互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤を含んでおり、該2種類の現像剤のうち少なくとも一方は、バインダー樹脂中に磁性体材料を含有させ、飽和磁化を $20\text{ emu/g} \sim 50\text{ emu/g}$ とした磁性粒子である、可逆性画像表示媒体。

<第2の可逆性画像表示媒体>所定のギャップにおいて対向する、少なくとも一方が光透過性を有する2枚のシートと、前記2枚のシート間に形成された1又は2以上の現像剤収容セルと、前記各セルに内包された乾式現像剤と、を有しており、前記乾式現像剤は、互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤を含んでおり、該2種類の現像剤のうち少なくとも一方は体積固有抵抗値 $\rho$ が $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ である可逆性画像表示媒体。

【0009】第1、第2の可逆性画像表示媒体の上記特徴を併せ有する可逆性画像表示媒体もまた本発明に係る可逆性画像表示媒体である。

【0010】本発明に係る第1、第2のいずれの可逆性画像表示媒体の場合でも、内包された現像剤が摩擦帯電している状態で該現像剤に対し表示しようとする画像に対応させて画素ごとに所定の静電場を形成することによって、クーロン力にて該現像剤を移動させて現像を行い、画像を表示することができる。

【0011】磁性粒子を含む現像剤粒子を内包した媒体の場合には、かかる画像形成にあたり、磁場に媒体を通して混合攪拌等により摩擦帯電させたのちセルに先立した状態を得るには、現像剤粒子が摩擦帯電において、前記セルに内包された現像剤が摩擦帯電した状態を得るには、現像剤粒子をセルに内包するに先立って混合攪拌等により摩擦帯電させたのちセルに内包したり、現像剤粒子をセルに内包してから何らかのエネルギー付与によりセル内で混合攪拌して摩擦帯電させたり、或いはそれらの双方により摩擦帯電させればよい。

【0013】画像形成のための前記静電場の形成は、例えば可逆性画像表示媒体の2枚のシートのうちの一方のシートの外表面に直接又は間接的に（例えば静電潜像担持体に形成した静電潜像を転写して）静電潜像を形成し、或いは該シート外表面に外部で形成した静電潜像を接触させ、該静電潜像に基づいて形成できる。静電場の形成はシート外表面への静電潜像の形成或いは接触と同時的になされても、その後になされてもよい。かかる静電場は、例えば静電潜像を形成するシートとは反対側のシートにバインダー電圧を印加したり、該反対側のシートを接地するなどして該反対側シートを静電場形成のための所定電位に設定することで行える。

が摩擦帯電により互いに逆極性に帯電している状態で該現像粒子に対し静電場を形成して画像表示を行うので、該粒子が移動しやすく、従ってそれだけ画像表示のため駆動電圧は低く済み、この点でも低エネルギーで画像表示できる。

【0024】また本発明に係る第1の可逆性画像表示媒体では、それに内包された前記乾式現像剤を構成する、互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤は、そのうち少なくとも一方が、バインダー樹脂中に磁性体材料を含有し、飽和磁化を  $20 \text{ emu/g}$  ～  $50 \text{ emu/g}$  とした磁性粒子である。

【0025】磁性粒子はその飽和磁化が  $20 \text{ emu/g}$  未満であると、外部磁場により媒体内包現像剤にかかると、外部磁場により媒体内包現像剤を効率よく攪拌できないので表示される画像の濃度が低下しやすくなる。飽和磁化が  $0 \text{ emu/g}$  を超えてくると、外部磁場により媒体内包現像剤を攪拌するときに、磁性粒子がローソ力支配で動かしやすくなり、逆に磁気支配下におかれてしまい、外部磁場に沿って磁性粒子が鎖状に整列し易くなって却って現像剤攪拌効率率が低下し、そのために画像濃度が低下する。

【0026】使用可能な磁性体材料としては、強磁性体や、それを含む合金、化合物等を例示できる。さらに言えば、マグネサイト、ヘマタイト、フェライト等の鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の合金や化合物、その他の強磁性合金等、従来から知られている磁性体材料を含め各種磁性体材料を使用できる。

【0027】磁性体材料の形状としては、粒状、針状、薄片状等種々の形状のなかから適宜選択採用できる。

【0028】可逆性画像表示媒体に内包される現像剤の帯電性は安定化させないと現像剤にかかるローソ力変動し、安定な画像濃度がえられない。

【0029】この点本発明の第2の可逆性画像表示媒体では、それに内包された前記乾式現像剤を構成する、互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤は、少なくとも一方の体積固有抵抗値が  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  ～  $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、次の利点がある。

【0030】すなわち、可逆性画像表示媒体に内包される乾式現像剤を本発明媒体のように摩擦帯電により帯電可能な粒子とすると、粒子の電気抵抗（換言すれば導電性）によってその帯電性が大きく変化し、画像表示を繰り返すうちに画像コントラストや画像反射濃度の変化が起こりやすくなる。ところが、本発明に係る第2の媒体では、かかる現像剤の体積固有抵抗値を前記の範囲に制御することによって、繰り返し画像表示における画像コントラストや画像反射濃度の変化が起こりにくくなり、それだけ一層長期にわたり高品質の画像を繰り返して表示できる。

【0031】前記の互いに帯電極性の異なる、且つ、互いに光学的反射濃度の異なる少なくとも2種類の、摩擦帯電性を有する乾式現像剤は、その両方とも体積固有抵抗値が  $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  未満であると、現像剤の電気的絶縁性が低くて帯電レベルを維持できなくなる。そのため、低抵抗現像剤が静電場で動きにくくなり、画像濃度が出にくくなる。また、画像形成後もローソ力が作用し難く、画像の保存安定性が悪化する。

【0032】また両方とも体積固有抵抗値が  $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  を超えてくると、摩擦帯電により現像剤の帯電量が大きくなりすぎるため、画像濃度が出にくくなる。また、帯電量が大きくなりすぎるため、画像形成後非常に強いローソ力が作用して、画像消去処理しても残像が生じ易くなる。

【0033】これらにより、繰り返し画像形成消去時ににおいて画像濃度が変動し易くなる。

【0034】現像剤の電気抵抗を制御する方法としては、抵抗調整剤を粒子を構成するバインダー中へ分散させて抵抗調整する例を挙げることができる。また、粒子表面に抵抗調整剤を強固に付着させてもよい（例えば、NPK社製サフージュシオシステムで熱風処理することにより粒子表面に抵抗調整剤微粒子を固着させることができる。）

【0035】抵抗調整剤としては、着色剤と同等なものもあり、薄片状、繊維状、粉末状等の各種形状の金属酸化物、グラファイト、カーボンブラック等を推奨できる。磁性粒子の場合には、磁性粉末の添加量でも抵抗調整が可能である。

【0036】現像剤製造に採用できる材料を後ほどまとめて例示する。

【0037】なお前記の電気泳動型ディスプレイとは、2枚の基板をスペーサを介して間隔を開けて対向配置して密封空間を形成し、該空間に電気泳動能のある粒子をそれと色の異なる分散液中に分散させた表示液を充填したもので、画像に応じた電界を付与して表示液中の粒子を泳動させることで、粒子の色若しくは分散媒の色で画像表示を行うものである。

【0038】またディスプレイ型ディスプレイとは、例えばシリコン（silicon）ベースの電子紙ディスプレイとして知られているもので、通常シート状で、例えば米国特許第4,126,854号及び米国特許第4,143,103号に開示されている媒体である。一方の半球面と他方の半球面とが異なる色を呈する2色球体か液体又は液状ワックス等で囲繞された状態で絶縁性保持媒質におけるキャビティに封入され、画像に応じた外部電界の付与により、該キャビティ内で2色球体がその電気的異方性に従って回転することによって画像表示を行う。

【0039】第1、第2のいずれの可逆性画像表示媒体

においても、可逆性画像表示媒体における光透過性を有する一方の前記シートの内面に電極（好ましくは透明電極）を形成するとともに他方のシートの内面に該電極に対向する電極を形成してもよい。この場合には、該両電極間に電圧を印加して該両電極間に表示しようとする画像に対応させて画素ごとに所定の静電場を形成することで、フーロソニックにて現像粒子を移動させて画像を表示することができる。画像を消去したり、書き換えたりすることもできる。或いはさらに例えば他方のシート内面の電極は画素ごとに形成された個別電極群からなっているもよい。

【0040】また、第2のいずれの可逆性画像表示媒体においても、2枚のシートそれぞれは、厚さに比べて面積が大きく、面的に広がりのあるものを指し、合成樹脂、ガラス等種々の材料で形成することができ、柔軟性を有するもの、可撓性を有するもの、ガラス板のように可撓性に乏しいもの等のいずれでもよく、2枚のシートのうち少なくとも一方（画像観察側のシート）が画像を規認できるように光透過性を有していればよい。双方のシートが光透過性を有していてもよい。

【0041】また前記乾式現像剤の前記現像剤収容セル内での横方向の移動を抑制するための現像剤移動抑制部材を前記2枚のシート間に設けてもよい。当然のことながら、セルを形成している仕切り壁も現像剤の横方向の移動を抑制する。

【0042】また前記現象剤収容セルを形成している前記仕切り壁及び（又は）前記現象剤移動抑制部材が前記2枚のシート間ギャップを所定のギャップに維持するスペースを兼ねていてもよい。2枚のシート間ギャップを所定のギャップに維持する専用のスペースを仕切り壁や現象剤移動抑制部材とは別途に設けてもよい。

【0043】かかる現像剤移動抑制部材を設けることでセル内の現像粒子の偏りが抑制され、それだけ画像ムラの少ない高品質の画像を表示できる。またスベ一サにより2枚のシート間ギャップが所定のものに維持されることで、画像ムラの少ない画像表示ができる。現像剤移動抑制部材の形状は柱状部材、壁状部材など任意である。【0044】電極の有無に拘らず、可逆性画像表示媒体

における現像剤収容セルの数、大きさ、形状、分布、配列（規則的、不規則）等については、画像表示できるのであれば特に制限はない。現像剤移動抑制部材や専用スベ一サについても同様である。

【0045】仕切り壁、現像剤移動抑制部材、専用スベ一サのそれぞれは、例えば2枚のシートを少なくとも一方に少なくとも一部を接着等にて接合固定したり、シートと成形等により一体的に形成することができる。しかし、仕切り壁、現像剤移動抑制部材、専用スベ一サのそれぞれは、2枚のシートのうち一方又は双方に接着固定されたり、シートと一体的に形成されたりせず、2枚のシート間に、少なくとも一方のシートに対し動かないよ

示しておく。  
・バインダー樹脂

通常結着剤として使用されるものであれば特に限定されない。電子写真用トナーに用いられる結着樹脂が代表例として挙げられる。

【0049】例えば、ポリスチレン樹脂、ポリ（メ

テラフェニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミ  
 ド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹  
 脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエスナル系樹脂、エポ  
 キシ樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、フッ  
 素系樹脂、シリコン系樹脂ならびにこれらの共重合体、  
 ブロック重合体、グラフト重合体、及びポリマーブレンド  
 などを用いることができる。

【0050】 ガラス転移点T<sub>g</sub>はかなり高くてもよく、場合によっては熱可塑性樹脂である必要はない。

着色剤としては、以下に示すような、有機又は無機の種類、各色の顔料、染料が使用可能である。

【0051】黒色顔料としては、カーボンプラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニンブラック、活性炭などがある。

【0052】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーアルイエロー、ナフトールイエロー-S、バンザイエロー-G、バンザイエロー-10G、ベンジジエロー-G、ベンジジエロー-GR、キノリイエロー-レーキ、バネネットイエロー-NCG、タ



が好ましいが、現像粒子に磁性を持たせるような場合にはマグネタイト、フェライト等の磁性体粒子及び磁性体微粉末を着色剤として用いることができる。

・荷電制御剤

荷電制御剤としては、現像粒子に摩擦帯電にて電荷を与えるものであれば特に制限はない。

【0065】正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。

【0066】負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金（金属イオンや金属原子を含む）の油性性染料、4級アモニウム塩系化合物、カリウムアスルン化合物、含ホウ素化合物（ベンジ

ル酸ホウ素錯体）、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。

【0067】その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、弗素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることができる。

・磁性体

既述のとおり。

・抵抗調整剤

既述のとおり。

【0068】次に現像粒子の製造例について説明する。

【0069】前記した様なバインダー樹脂、磁性粉、着色剤、荷電制御剤、抵抗調整剤及びその他の添加剤等の中から必要なものを選択し、それらを所定量ずつ十分混合後、加圧ニーダーや2軸混練装置等により加熱混練し、冷却後、ハンマーミル、カッターミル等により粗粉砕する。次いで、ジェットミル、オンダミル等によりさらに微粉砕化した後、風力分級機等を用いて所定の平均粒径になるまで分級し、現像粒子を得る。

【0070】このようにして得られた異なる帯電極性、異なるコントラスト（光学的反射濃度）の粒子を、所定の割合で混合攪拌することにより、所定の帯電量を有する現像剤を調製することができる。このとき流動性向上剤等の第3成分（粒子）を添加、混合してもかまわない。

・かかる流動化剤について

流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アズモ

ン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0071】特にシリカ、酸化アルミニウム、二酸化チ

ートラジシネキなどがある。

【0053】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリアブレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロオレンジ、バシカオレンジ、イソタスレンジ、トリアブレンジ、バシカオレンジGKなどがある。

【0054】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッドR、リソルレッド、ピラゾロレッド、オキチンレッドF、カルシウム塩、レーキレッドD、トリアブレンカミーン6B、エオシレンキ、ロータミーンキB、トリザレンキ、トリアブレンカミーン3Bなどがある。

【0055】紫色顔料としては、マニガン紫、フラスバシオレットB、メチルバシオレットキなどがある。

【0056】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーキ、ピクトリアブルーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩系化合物、フタロシアニブルー、イソタスレンブルーCなどがある。

【0057】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、フタカイグリーンキ、フタカイグリーンGなどがある。

【0058】白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アズモ白、酸化亜鉛などがある。

【0059】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホフイトカーボン、タルク、フタロシアニンなどがある。

【0060】また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリノイエロー、ウルトラマリンブルーなどがある。

【0061】これらの着色剤は、単独で或いは複数組合せて用いることができる。

【0062】特に白黒表示においては、黒色着色剤としてカーボブラックが、白色着色剤として二酸化チタンが好ましい。

【0063】また、特に白色顔料を溶融結着樹脂（バインダー樹脂）と混練して、その混練物から現像粒子を得る場合、白色顔料の使用量は、十分な白色度を得るために、白色粒子の原料モノマー10重量部に対して、10重量部以上、好ましくは、20重量部以上であることが望ましく、白色顔料の十分な分散性を確保するため、60重量部以下、好ましくは50重量部以下であることが望ましい。白色顔料が60重量部を超えてくると、顔料と結着樹脂との結着性、顔料の分散性が悪化し、また白色顔料が10重量部未満であると他の色の現像粒子の十分な隠蔽性が得られない。

【0064】また、黒色着色剤としてはカーボブラック



タン、フッ化マグネシウム等の微粉末が好ましく、また流動化剤を単独或いは組み合わせて添加してもよい。

【0072】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【0073】図1及び図2に乾式帯電粒子内包型の可逆性画像表示媒体の1例を示す。図1(A)は可逆性画像表示媒体12の画像表示前の断面図であり、図1(B)は画像表示時の1例の断面図である。図2は媒体12の一部を切り欠いて示す平面図である。

【0074】図1及び図2に示す画像表示媒体12は、全体が矩形の媒体であり、第1シート121、第2シート122及びこれら両シート間の隔壁123を含んでいる。第1シート121と隔壁123とは透明なポリエチレンテレフタレート(PET)を加熱型押し成形して一体的に形成されている。第2シート122も透明なPE

Tシートであり、その外面には導電性膜としてアルミニウム蒸着層13を形成してある。

【0075】隔壁123は媒体12の縦方向と平行に延びる複数本の縦仕切り壁123aからなり、各隣り合う縦仕切り壁の間に現像剤収容セル124が提供されている。各セル124には相互に摩擦帯電した白色現像剤子WP及び黒色現像剤子BPを含む現像剤DLが収容されている。

【0076】媒体12の周縁部において両シート121、122はヒートシールされて封止部120とされている。封止部120のうち縦仕切り壁123aの長手方向における両端部に連結されて各セルの両端部を封止している部分120aはセル124を形成する仕切り壁を兼ねている。

【0077】各セルは密閉されており、該セルから現像剤DLが漏れ出ることはない。

白色粒子WP					
100	40	5	0.3	10.3	1×10 <sup>15</sup>
(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
バインダー樹脂	酸化チタン	帯電制御剤 *10/E84	流動化剤 R972	白色粒子 平均粒子径	静電抵抗値 (Ω・cm)

【0082】・黒色現像剤子BP

スチレン-ノブアルマタクリレート系樹脂(軟化点132℃、ガラス転移点65℃)100重量部と、次表2に示す量のカーボンプラック(ライオン油脂社製、ケッチエントラックPEC)と、次表2に示す量のシリカ(日本アエロジル社製#200)と、次表2に示す量のマグネタイト系磁性粉(RB-BL-P チタン工業社製)とをヘンシェルミキサーで充分混合した後、ベント二軸混

練装置で混練した。

【0083】この混練物を冷却後エザミルで粗粉砕した後、ジェットミルで微粉砕し、これを風力分級機で分級して、表2に示すように、体積平均粒径略25μm〜26μmの黒色粒子BP1〜BP11を得た。

【表2】

【0078】隔壁123(仕切り壁123a)は両シート121、122間を所定のギャップに維持するスベサを兼ねている。

【0079】シート121は平均厚さ25μmである。各仕切り壁123aは幅a=20μm、高さh=100μm、隣り合う仕切り壁間隔p=200μmである。現像剤DLは両シート貼り合わせ前に各セル124に34vol%の充填率で収容され、その後シート121上の縦仕切り壁123aの上端面に光硬化性接착剤123bを薄く塗布し、その上から厚み30μmのアルミニウム蒸着シート122を密着させ、紫外線照射により該接着剤を硬化させ、さらに両シートの周縁部をヒートシールしてある。

【0080】前記セルにおける現像剤子及び現像剤の詳細は次のとおりである。

・白色現像剤子WP

熱可塑性ポリエスチル樹脂(軟化点121℃、ガラス転移点67℃)100重量部と、酸化チタン(石原産業社製：CR-50)40重量部と、負荷電制御剤としてシリチル酸亜鉛錯体(オリエント化学社製：ボントロネ-84)5重量部とをヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸押し出し機で混練後冷却した。該混練物を粗粉砕し、その後ジェット粉砕機で粉砕し、風力分級して、体積平均粒径10.3μmの白色微粉末を得た。その後に疎水性シリカ粒子(日本アエロジル社製：アエロジルR-972)0.3重量部を加え、ヘンシェルミキサーにより混合処理を行い次表1に示す白色現像剤子WPを得た。なお、白色粒子の体積固有抵抗値ρは1×10<sup>15</sup>Ω・cmであった。

【表1】

白色粒子WP					
100	40	5	0.3	10.3	1×10 <sup>15</sup>
(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)	(重量部)
バインダー樹脂	酸化チタン	帯電制御剤 *10/E84	流動化剤 R972	白色粒子 平均粒子径	静電抵抗値 (Ω・cm)

黒色磁性粒子BP									
BP	No.	磁性粉	シリカ	黒色磁性粒子	磁性粒子平均粒径	飽和磁化量	静電抵抗値		
	1	磁性粉 RB-BL-P 7324	(重量部) 12	1.5	26	36	$1.62 \times 10^9$	100	200
	2		10	1.5	26	35.9	$1.22 \times 10^{10}$	100	200
	3		6	1.5	26	35.8	$9.22 \times 10^{11}$	100	200
	4		3	1.5	26	35.8	$8.92 \times 10^{13}$	100	200
	5		2	1.5	25	36.2	$1.10 \times 10^{14}$	100	200
	6		0	1.5	26	36	$1.10 \times 10^{15}$	100	200
	7		4	1.5	26	35.9	$1.62 \times 10^{13}$	100	50
	8		6	1.5	25	18.5	$2.00 \times 10^{13}$	100	300
	9		4	1.5	25	26.5	$4.27 \times 10^{13}$	100	500
	10		2	1.5	25	41.5	$4.68 \times 10^{12}$	100	0
	11		0	1.5	25	57.8	$1.26 \times 10^{11}$	100	0

【0085】・現像剤DLの調製

前記白色粒子WPの30gと黒色粒子BP1～BP11のそれぞれ70gの粗み合わせて、白色粒子WPと黒色粒子BPをポリエチレン製のボトルに入れ、ボールミル架台にて回転させて30分間混合撹拌を行い1種類の現像剤を調製した。なお、各現像剤において白色現像剤子WPは負に、黒色現像剤子BPは正に帯電していた。【0086】図1の可逆性画像表示媒体12における現像剤DLとして、かかる現像剤のそれそれを採用し、実施例媒体1～3及び比較例媒体3～5を作製した。これらを表3、表4に示す。

【0087】各実施例媒体及び比較例媒体について、図3に示す画像形成装置を用いて画像評価試験を行った。【0088】図3に示す装置はイオンフローヘッパH1使用の画像形成装置である。

【0089】媒体搬送路の所定部位において該搬送路の上側にイオンフローヘッパH1が、下側にヘッパH1の対向する接地対向電極1が、ヘッパH1の上流側にタイミンクローラ対2が、ヘッパH1の下流側において搬送路の下側に回転駆動される電極ローラ3が、そのさらに下流側に搬送ローラ4が配置されている。電極ローラ3は接地されており、ローラ3から独立して回転駆動されるマグネットローラ5が内蔵されている。

【0090】イオンフローヘッパH1の詳細は図4に示してある。  
【0091】イオンフローヘッパH1は、図4に拡大して示すように、コロナイオンを発生させるコロナイオン発生部2と、該発生部で発生するコロナイオンを媒体12表面へ導くための書き込み電極2と、正（又は負）のコロナイオンを表示しようとする画像に応じて媒体12表面の画像対応部分へ導くための電圧を書き込み電極2へ印加する書き込み電極制御回路2とを含んでいる。

【0092】コロナイオン発生部2はシルボクス $c21$ 内にコロナワイヤ $c22$ を張設し、このワイヤに高圧電源P $c2$ からプラス（又はマイナス）の電圧（例えば正又は負の4kV～10kV程度の電圧）を印加してコロナイオンを発生させるものである。コロナワイヤ $c22$ としては、例えば60 $\mu$ m～120 $\mu$ m径の金メッキワイヤ $c23$ を使用できる。  
【0093】書き込み電極2は、媒体12に向けられるシルボクス $c21$ と下部電極 $e22$ とからなり、それらの中央電極 $e21$ と下部電極 $e22$ が通過できる。  
【0094】電極制御回路2は、制御電源P $c21$ 、バイアス電源P $c22$ 及び制御部21を含んでおり、制御部21は、媒体12へ向け導出しようとするイオンの極性に応じたイオン引出し電圧を電極 $e21$ 、 $e22$ に印加できる。  
【0095】ここでは制御部21の指示のもとに、上部電極 $e21$ に正電圧を、下部電極 $e21$ に負電圧を印加すると、正コロナイオンを媒体へ導くことができる（図4（A））。上部電極 $e21$ に負電圧を、下部電極 $e21$ に正電圧を印加すると、正コロナイオンを閉じ込めておくことができる（図4（B））。  
【0096】また書き込み電極2に対向させて対向電極（ここでは接地電極）1を設ける。  
【0097】かくして電界駆動型の媒体12をタイミンクローラ対2から書き込みのタイミンクで送り出し、ヘッパH1に対し相対的に移動させつつ、且つ、表示しようとする画像に応じて、制御部21の指示のもとに、媒体12表面の複数の画像対応部分のうち表示しようとする画像に応じて所定の画像対応部分については図4（A）に示すように正コロナイオンを導き、他の画像については図4（B）に示すようにイオンの流出を阻止する。

【0098】このようにして画像を書き込める。

「○」とし、5.0未満の場合を不良「×」とした。表4においては反射濃度1.2以上、且つ、反射濃度変化Δが0.2未満を良好「○」とし、反射濃度が1.2未満又は反射濃度変化Δ0.2以上を不良「×」とした。  
【0104】ソリッド部、白色部の各反射濃度の測定は、反射濃度計（コニカ社製：Sakura DENSO TOMETER PDA-65）を用いて行った。  
【0105】現像粒子の平均粒径は、コールター・サイザー（コールター社製）を用い、280μmのチャージャーで粒径別相対重量分布を測定して求めた。  
【0106】現像剤の静的抵抗値（体積固有抵抗値）ρ（Ω・cm）は、試料を金属製の円形電極上に厚さ1mm、直径50mmとなるようにセットし、質量1kg、直径20mmの電極、内径38mm、外径42mmのガート電極を載せ、500Vの直流電圧印加時の1分後の電流値を読み取り、試料の静的抵抗値（体積固有抵抗値）に換算した。なお、同様の測定原理で測定されるのであれば、この測定方法以外の測定方法を採用することもできる。  
【0107】磁性現像粒子の飽和磁化 $\sigma_s$  [emu/g]は、直流磁化特性自動記録装置（TYPE-3257 横河北辰電機社製）を用いて測定した。  
【0108】

【表3】

比較例	No.	$\sigma_s$ (emu/g)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	白色 反射 濃度	初期Bk 濃度	初期W 濃度	初期B/W 濃度比	初期B/W 濃度比	初期B/W 濃度比
比較例1	8	19.5	2.00×10 <sup>13</sup>	WP	1.2	0.39	3.08	X	
実施例1	9	26.5	4.27×10 <sup>13</sup>	WP	1.38	0.27	5.11	○	
実施例2	7	35.9	1.62×10 <sup>13</sup>	WP	1.45	0.24	6.04	○	
実施例3	10	41.5	4.68×10 <sup>12</sup>	WP	1.5	0.2	7.50	○	
比較例2	11	57.8	1.26×10 <sup>11</sup>	WP	1.37	0.38	3.61	X	

【0099】かかる画像形成装置により、画像部（ソリッド）の潜像電位が400V、背景部（白色部）の潜像電位が400Vとなるように媒体12表面に静電潜像を形成し、且つ、マグネトロップで現像粒子を攪拌して画像形成するようにして、各可逆性画像表示媒体12について、2cm×2cmサイズのソリッド（ソリッド）画像の書き込み、消去を繰り返した。  
【0100】このようにいずれの可逆性画像表示媒体についても書き換え可能（つまり画像形成、画像消去、一旦形成した画像の書き換えのいずれも可能）であり、よって従来の画像表示に関する紙等の画像表示媒体、現像剤、インク等の消耗品の使用を低減することができ、それだけに今日の環境形成に際して、さらには、低エネルギーで画像形成でき、それだけに今日の環境負荷低減に際して、それが分る。  
【0101】また、各実施例媒体、比較例媒体についてのかかる画像形成においては、初期ソリッド部の反射濃度（ソリッド反射濃度B）と背景部（白色部）の初期反射濃度（ホワイ反射濃度W）を測定し、初期画像濃度比（反射濃度比）（B/W）を求めた。  
【0102】また、100回ソリッド部のソリッド/ホワイト反転を繰り返したのちのソリッド部の反射濃度Bを測定し、初期のソリッド部の反射濃度との変化Δを求めた。  
【0103】画像評価結果についても表3、表4に示す。表3においてはB/W比が5.0以上の場合を良好

【0109】

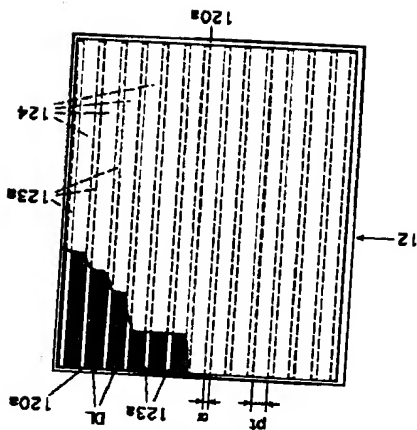
比較例	No.	$\sigma_s$ (emu/g)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	白色 反射 濃度	初期Bk 濃度	初期W 濃度	初期B/W 濃度比	初期B/W 濃度比	初期B/W 濃度比
比較例3	1	36	1.62×10 <sup>9</sup>	WP	1.1	1.05	0.05	X	
実施例4	2	35.9	1.22×10 <sup>10</sup>	WP	1.35	1.30	0.05	○	
実施例5	3	35.8	9.22×10 <sup>11</sup>	WP	1.44	1.38	0.06	○	
実施例6	7	35.9	1.62×10 <sup>13</sup>	WP	1.45	1.33	0.12	○	
実施例7	4	35.8	8.92×10 <sup>13</sup>	WP	1.44	1.30	0.14	○	
比較例4	5	36.2	1.10×10 <sup>14</sup>	WP	1.45	1.24	0.21	X	
比較例5	6	36	1.10×10 <sup>15</sup>	WP	1.5	1.18	0.32	X	

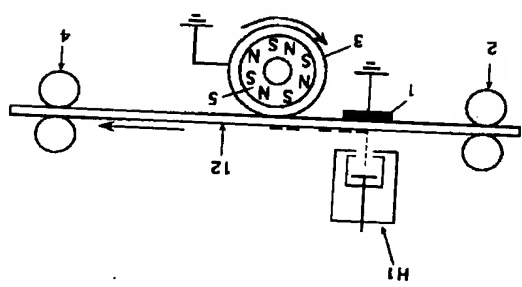
【表4】

【0110】表3から分かるように、磁性現像粒子の飽和磁化が20emu未満でも、50emu/gより大きくても十分な画像コントラストが得られない。  
【0111】また表4から分かるように、白黒現像粒子のうち少なくとも一方の体積固有抵抗値ρが1.0×10<sup>10</sup>Ω・cm～1.0×10<sup>14</sup>Ω・cmでない、長期

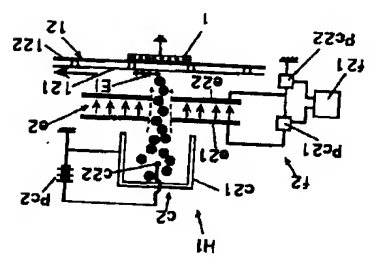
(V)

← 21

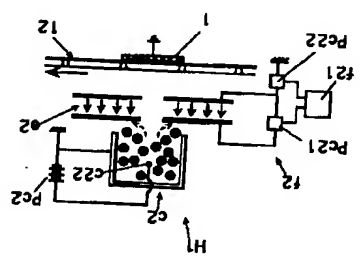




【図3】



(A)



(B)

フロッピーディスクの続き

(72)発明者 松浦 昌彦  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内  
(72)発明者 水野 博  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 栗田 隆治  
大阪府大阪市狭山市狭山5-2232-3-2-1116  
Fターム(参考) 2H005 AA02 AA25 AA29 DA01 EA01  
EA02 EA10  
5C094 AA05 AA06 AA22 AA37 BA09  
BA74 BA76 BA82 BA84 BA93  
CA19 EB02 EC04 FB12 FB16